Ueber

2-Aethyl- Propyl- und Benzyl-anilopyrin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Georg Mielecke

aus Buckow.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1907.

Ref.: Herr Prof. Dr. A. Michaelis.

Dem Andenken meiner lieben Mutter

und meinem Vater

in Dankbarkeit gewidmet!

Einleitung.

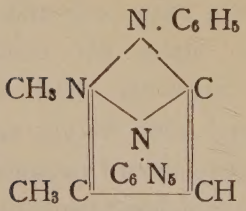
Das Antipyrinchlorid ist durch die Beweglichkeit seiner beiden Chloratome ein Ausgangspunkt der mannigfachsten Untersuchungen geworden. Nachdem A. Michaelis[1] und Pasternack gefunden hatten, dass man das Antipyrin, das Knorr zuerst aus 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon hergestellt hat, aus Antipyrinchlorid durch Einwirkung von alkoholischem Kali erhalten kann, zeigte es sich, dass auch andere Elemente, bezw. Gruppen die Stelle der beiden Chloratome vertreten können. Schwefel, Selen, die Imingruppe und die durch Phenyl oder Alkyle substituierten Imine gaben, unter geeigneten Umständen eingeführt, die dem Antipyrin entsprechend benannten Thio-, Seleno- und Anilopyrine.

A. Michaelis[2] und Gunkel liessen auf Antipyrinchlorid Ammoniumkarbonat (Ammoniak gibt schlechtere Ausbeute) im Einschmelzrohr und Anilin unter gewöhnlichem Druck bei 200° im Ölbade einwirken. Es resultierten so schön kristallisierte Körper, die anfänglich für Imino- bezw. Anilopyrine gehalten wurden, die sich aber später als Amino- bezw. Anilinopyrazole ergaben. Dieselben liessen

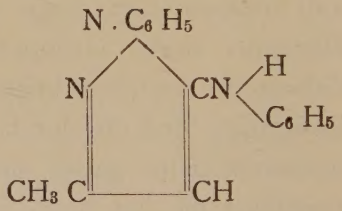
1) Ber. 32, 2406 (1899).
2) Ber. 34, 723.

sich leicht durch Jodmethyl in die jodwasserstoffsauren Salze der wirklichen Pyrine überführen. Das 5-Aminopyrazol lieferte so durch Abspaltung von Jodwasserstoffsäure mit Natronlauge das Iminopyrin, welches sich mit dem von Stolz[1] aus Antipyrinchlorid und wässerigem Ammoniak bei 180° erhaltenem Iminopyrin identisch erwies.

Ebenso zeigten die Untersuchungen von A. Michaelis und Hepner,[2] dass beim Erhitzen von Anilin und Antipyrinchlorid auf 125° im Ölbade ein echtes Anilopyrin entsteht, während man bei einer Temperatur von 200° unter Abspaltung der CH_3-Gruppe in 2-Stellung das Gunkel'sche 5-Anilinopyrazol erhält

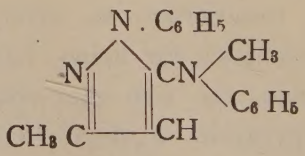


Anilopyrin
bei 125°



Anilinopyrazol
bei 200°

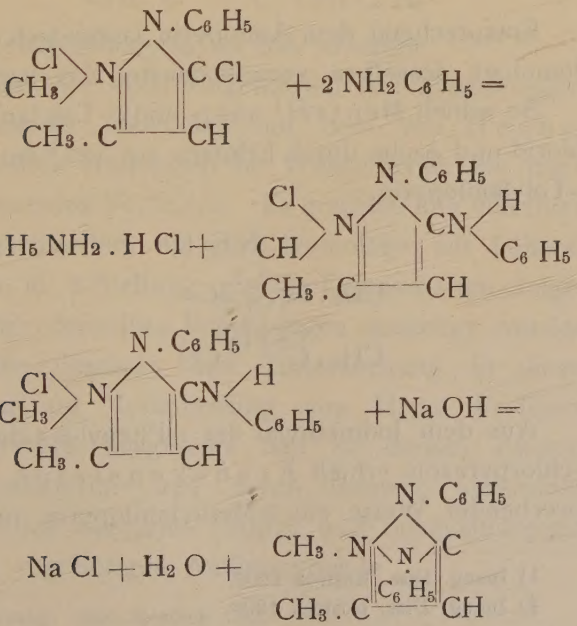
Die dem Anilinopyrazol homologe und dem Anilopyrin isomere Verbindung, das Methylanilinopyrazol oder „Pseudoanilopyrin"



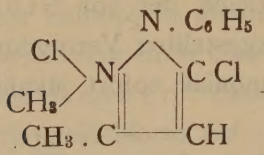
1) Ber. 36, 3279.
2) Inaug. Diss. Rostock 1904.

erhielt Hepner einerseits durch Erhitzen des Jodmethylates des Anilopyrins im luftverdünnten Raum, andererseits nach der Gunkel'schen Darstellungsweise aus Antipyrinchlorid und Monomethylanilin bei 200°. Die Verbindung zeigte sich wie das Gunkel'sche Anilinopyrazol gegen Lakmus indifferent, während das Anilopyrin gleich der von Stolz bei niedriger Temperatur hergestellten Verbindung aus Antipyrinchlorid und Ammoniak sofort alkalisch reagierte.

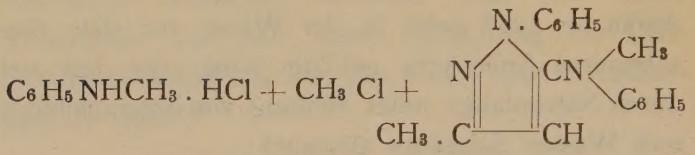
Die Reaktion zwischen Antipyrinchlorid und Anilin bei 125° geht in der Weise vor sich, dass salzsaures Anilopyrin gebildet wird, von dem sich durch Natronlauge unter Bildung von Natriumchlorid und Wasser Salzsäure abspaltet:



Bei der Einwirkung von Monomethylanilin auf Antipyrinchlorid durch Erhitzen auf 200° tritt zunächst an Stelle des 5-Chloratoms der Rest des Monomethylanilins ein unter gleichzeitiger Bildung von salzsaurem Monomethylanilin, und dann spaltet sich bei der hohen Temperatur Chlormethyl ab.

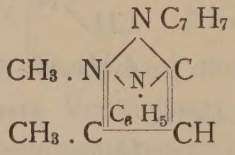


+ 2 $NHCH_3 C_6 H_5$ =



Entsprechend dem Anilopyrin lassen sich andere Homologe desselben verschiedenster Art herstellen.

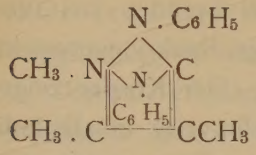
So erhielt Mentzel[1] aus p- und o-Tolylantipyrinchlorid und Anilin durch Erhitzen auf 125° ein p- und o-Tolylanilopyrin.

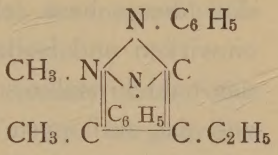


Aus dem Jodmethylat des 1-Phenyl-3-4-dimethyl-5-chlorpyrazols erhielt Franckenstein[2] in entsprechender Weise ein 4-Methylanilopyrin und aus

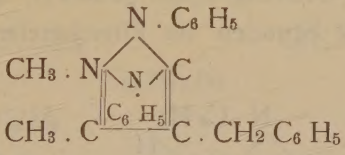
1) Inaug. Diss. Rostock 1906.
2) Inaug. Diss. Rostock 1906.

dem 1-Phenyl-3-methyl-4-aethyl-5chlorpyrazol ein 4-Aethylanilopyrin:





Dieselben Verbindungen stellte er auf eine zweite Art dar durch gelindes Erwärmen genannter Chlorpyrazole mit Dimethylsulfat und nachfolgendem Behandeln mit Anilin. Auch die von Preuner[1] hergestellte Verbindung



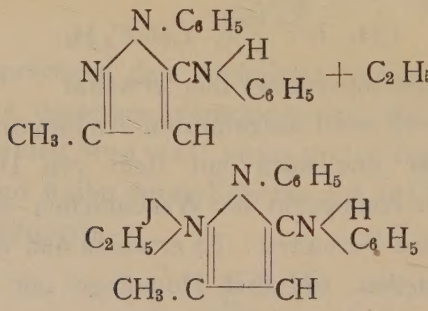
ein 4-Benzylanilopyrin sei hier erwähnt.

Diese vier eben aufgeführten Anilopyrine zeigen untereinander und auch mit dem von Hepner hergestellten Anilopyrin im Wesentlichen ein übereinstimmendes Verhalten. Es erschien nun von Interesse festzustellen, ob auch Homologe mit höheren Alkylen in 2-Stellung gleiche Eigenschaften zeigen und unter denselben Bedingungen entstehen würden. Ich habe desshalb eine Untersuchung in dieser Richtung auf Veranlassung von Herrn Professor Michaelis ausgeführt und zu diesem Zwecke drei Anilopyrine und deren Isomere hergestellt, nämlich das 2-Aethyl-, Propyl- und Benzylanilopyrin und die zugehörigen Anilinopyrazole.

1) Inaug. Diss. Rostock 1906.

Aus dem 2-Aethylantipyrin[1] stellte ich nach der üblichen Methode das Aethylantipyrinchlorid her. Auf dieses liess ich Anilin zwei Stunden bei 125° einwirken und isolierte das ölige Reaktionsprodukt, das bald kristallinisch erstarrte. Der Körper zeigte wie das Anilopyrin (2-Methylanilopyrin) in alkoholischer Lösung alkalische Reaktion, zeichnete sich aber diesem entgegengesetzt durch ausserordentliche Kristallisationsfähigkeit aus.

Das 5-Anilinopyrazol, das beim Erhitzen von Antipyrinchlorid mit Anilin auf 200° erhalten wird, addiert in 2-Stellung leicht Jodalkyl, wenn man die Agentien 12 Stunden im Einschmelzrohr auf 125° erhitzt:

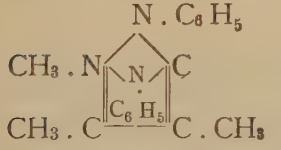


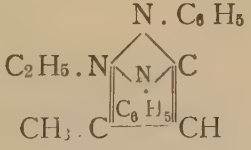
Man erkennt in der vorstehenden Formel des Reaktionsproduktes sofort, dass es nicht nur das Jodaethylat des 5-Anilinopyrazols darstellt, sondern zugleich auch das jodwasserstoffsaure Salz eines Anilopyrins sein muss. Durch Behandeln des Rohrinhaltes mit Natronlauge liess sich leicht Jodwasserstoffsäure abspalten, und ich erhielt auf diese zweite

1) Ann. 293, 23 und 328; Cohn, Zusammenstellung der Pyrazolderivate Seite 256.

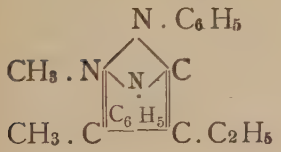
Art das 2-Aethylanilopyrin, wie durch den Schmelzpunkt und sein sonstiges Verhalten nachgewiesen wurde. In analoger Weise erhielt ich das entsprechende Propylanilopyrin und Benzylanilopyrin.

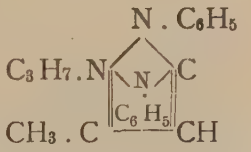
Das 2-Aethylanilopyrin ist isomer dem oben erwähnten von Franckenstein hergestellten 2-3-4-Trimethylanilopyrin, das Propylanilopyrin ist dem ebenfalls von ihm hergestellten 1-Phenyl-2-3 dimethyl-4-aethyl-2-5-anilopyrazol isomer.





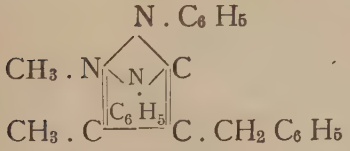
$C_{13}H_{19}N_3$



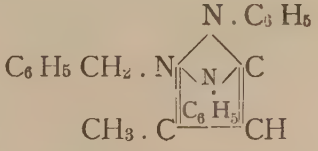


$C_{19}H_{21}N_3$

Das Preunersche 4-Benzylanilopyrin enthält CH_2 mehr als das von mir hergestellte 2-Benzylanilopyrin



$C_{24}H_{23}N_3$

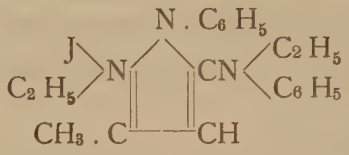


$C_{23}H_{21}N_3$

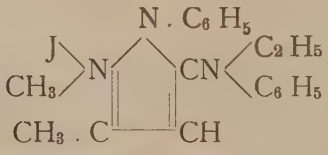
Das zu dem 2-Aethylanilopyrin gehörige isomere 5-Aethylanilinopyrazol musste nach dem eingangs Gesagten erhalten werden, wenn man Antipyrinchlorid und Monoaethylanilin auf 200° im Oelbade

erhitzte. Aber die von mir wie die schon früher von Hepner[1] angestellten Versuche gaben ein negatives Resultat.

So musste denn ein anderer Weg zur Darstellung dieser Pseudopyrine eingeschlagen werden, der sich in dem Verhalten des Jodaethylates des Aethylanilopyrins ergab:



Wie das 2-Aethylanilopyrin leicht Salze bildet, vereinigt es sich auch mit Jodalkylen unter Sprengung der 2-5-Bindung anolog dem Anilopyrin. Destilliert man nun das Jodaethylat im Vakuum, so erhält man ein gelbes Oel, das weder die Halogenreaktion zeigt, noch rotes Lackmuspapier blau färbt, sich also wie ein Anilinopyrazol verhält. Von diesem Oel, das nicht erstarrte, stellte ich durch Anlagerung das Jodmethylat und Jodaethylat her. Letzteres erwies sich als das Jodaethylat des 2-Aethylanilopyrins, während das Jodmethylat identisch war mit dem von Hepner[2] hergestellten Jodaethylat des Anilopyrins



Jodmethylat des Aethylanilinopyrazols bezw. Jodaethylat des Methylanilopyrins.

---

1) Inaug. Diss. Rostock 1904.
2) Hepner Inaug. Diss. Rostock 1904.

Das Oel erwies sich also als 5-Aethylanilinopyrazol oder „Pseudo-2-aethylanilopyrin".

Dass die 2-5-Bindung bei der Bildung von Jodalkylaten aufgespalten wird, resp. dass sie überhaupt vorhanden war, zeigte sich am sichtbarsten bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Aethylanilopyrin, die unter starkem Erwärmen und Aufspritzen der Masse vor sich ging. Unter noch heftigeren Erscheinungen vereinigte sich Jodmethyl mit Anilopyrin. [1]

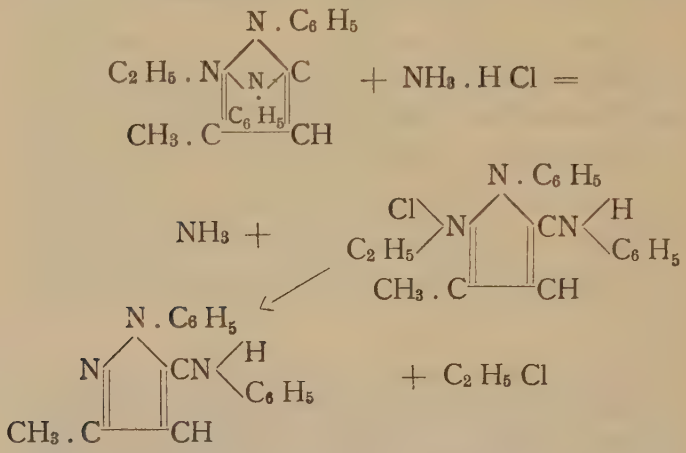
Dem 5-Aethylanilinopyrazol analog erhielt ich das 5-Propyl- und 5-Benzylanilinopyrazol. In allen drei Fällen gelang es nicht, durch Destillation des Anilopyrins dieses in das isomere Anilinopyrazol umzulagern, während doch Thiopyrin [2] im Vakuum destilliert Pseudothiopyrin liefert. Bei der trocknen Destillation unter Atmosphärendruck fand bei den Anilopyrinen eine teilweise Zersetzung unter Entwicklung eines isonitrilähnlichen Geruches statt, während die Substanzen im Vakuum fast unzersetzt übergingen. Dieselben Beobachtungen konnten auch Franckenstein und Hepner an den von ihnen hergestellten Anilopyrinen machen. Mentzel scheint diesen Versuch nicht unternommen zu haben.

Bemerkenswert ist das Verhalten der Anilopyrine beim Erhitzen mit Chlorammonium. Es entsteht

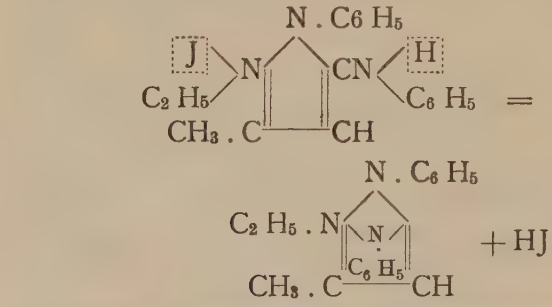
---

1) Hepner, Inaug.-Diss. Rostock 1904.
2) Michaelis und Bindewald. Ann. 320, 8.

nämlich unter Freiwerden von Ammoniak das 5-Anilopyrazol in jedem Falle.



Aus diesem 5-Anilinopyrazol kann man wieder Anilopyrin herstellen, indem das Jodaethylat des ersteren mit Natronlauge behandelt wird, wobei sich Jodwasserstoff abspaltet. Diese Reaktion wurde auch als Darstellungsweise benutzt.

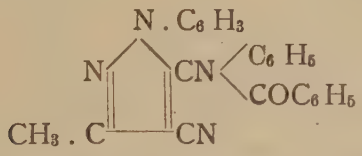


Die Chlorbenzoylate und Chloracetylate der drei in Rede stehenden Anilopyrine zeigten sämtlich stark hygroskopische Eigenschaften. Dieselben Beobachtungen wurden mehr oder weniger bei allen anderen Anilopyrinen gemacht.

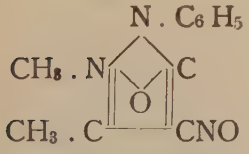
Versetzt man die wässrige Lösung des Chlorbenzoylates eines Anilopyrins mit Jodkalium, so entsteht das Jodbenzoylat nach der Gleichung:

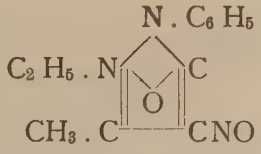
$$C_{25}H_{23}N_3OCl + KJ = C_{25}H_{23}N_3OJ + KCl.$$

Diese Verbindung destillierte ich im Vakuum und erhielt ein gelbliches Oel, das bald erstarrte und kristallisiert eine weisse Substanz gab, die bei 135° schmolz. Es war das 5-Benzoylanilinopyrazol, das Hepner aus dem Chlorbenzoylat des Methylanilopyrins erhalten hatte:



Von besonderem Interesse erwiesen sich die Nitrosoverbindungen der Pseudopyrine. Das gewöhnliche Antipyrin [1] wie auch das Aethylantipyrin [2] liefern mit salpetriger Säure grüne Nitrosoverbindungen von der Formel:

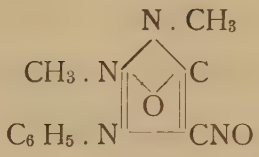




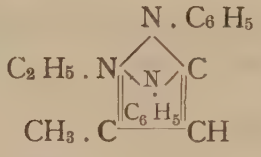
Ebenso gibt das von Michaelis und Dorn [3]

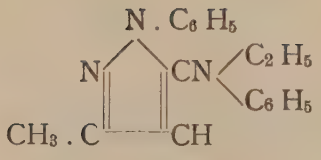
1) Ann. 238, 212 u. 293, 56.
2) J. pr. (2) 54, 192.
3) Dorn, Inaug.-Diss. Rostock 1906.

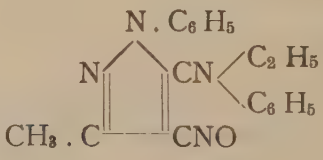
hergestellte Isoantipyrin eine grüne Nitrosoverbindung



Dagegen geben alle übrigen Pyrine, das Thio-, Seleno-, Anilopyrin u. s. w. keine Nitrosoverbindungen. Die isomeren Pseudokörper jedoch geben durchweg grüne Nitrosoverbindungen, wie von Dorn[1] für das Pseudothiopyrin, von von der Hagen[2] für das Pseudoselenopyrin nachgewiesen wurde. Ich habe nun die gleiche Eigenschaft bei dem Pseudoanilopyrin und dessen Homologen festgestellt. Während die Anilopyrine bei der Einwirkung von Natriumnitrit unverändert bleiben, liefern die Pseudoanilopyrine gut kristallisierte grüne Nitrosokörper.

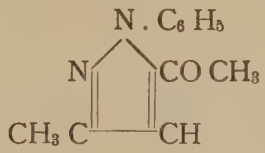






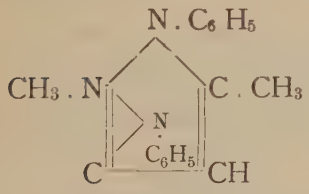
1) Dorn, Inaug.-Diss. Rostock 1906.
2) von der Hagen, Inaug.-Diss. Rostock 1906.

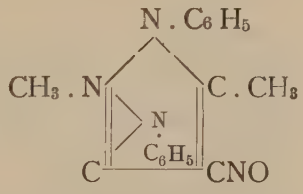
Eine Nitrosoverbindung des 1-Phenyl-3-methyl-5-methoxypyrazol oder Pseudoantipyrins



scheint noch nicht hergestellt worden zu sein; wenigstens waren in der Literatur keine Angaben darüber zu finden.

Während die Nitrosoverbindungen der Pyrine wohl ausschliesslich grün aussehen, erhielten A. Michaelis und Rautmann[1] von einem 3-Anilopyrin durch Behandeln mit gasförmiger salpetriger Säure eine Verbindung, die dunkelrote Nadeln bildete.





Am Schlusse meiner Ausführungen will ich nicht unterlassen, auf eine gewisse Regelmässigkeit einiger Schmelzpunkte hinzuweisen. Die tabellarische Zusammenstellung, zu der auch das Hepner'sche Anilopyrin herangezogen wurde, zeigt, dass mit dem höheren Alkyl in 2-Stellung der Schmelzpunkt bei den Anilopyrinen fällt. Die Jodalkylate bei jeder einzelnen Base — mit Ausnahme des Propylanilo-

1) Inaug.-Diss. Rostock 1905.

pyrins — zeigen eine Gesetzmässigkeit dahingehend, dass beim Methyl — und Aethylanilopyrin mit dem höheren Jodalkyl der Schmelzpunkt abnimmt, beim Benzylanilopyrin hingegen steigt. Die Pseudoverbindungen schmelzen um ein geringes höher wie die zugehörigen Basen; eine Ausnahme macht Pseudoaethylanilopyrin, das flüssig ist.

Tabellarische Uebersicht einiger Schmelzpunkte.

	Anilopyrin.	Aethylanilopyrin.	Propylanilopyrin.	Benzylanilopyrin.
Pseudoverbindung	88,5 °	flüssig	74 °	84 °
Anilopyrin	79 ° [1]	69,5 °	50 °	81 °
Jodmethylat	194 °	159 °	178 °	137 °
Jodaethylat	184 °	146 °	118 °	140 °
Jodpropylat	134 °	107 °	154 °	159 °

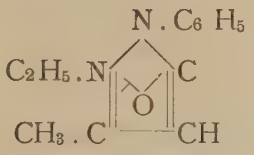
Die dem Aethyl- und Propylanilopyrin isomeren von Franckenstein hergestellten 4-Methyl- und 4-Aethylanilopyrine schmelzen bedeutend höher wie erstere:

2-Aethylanilopyrin 69,5 °	2-Propylanilopyrin 50 °
4-Methylanilopyrin 130 °	4-Aethylanilopyrin 94 °

1) Ann. 339, 178.

Experimenteller Teil

2-Aethylantipyrin oder 1-Phenyl-2-aethyl-3-methyl-2-5-oxypyrazol. [1]

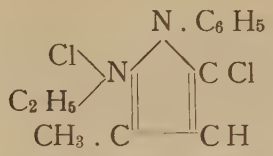


1 Mol.-Gew. des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons [2] wird mit 1 Mol.-Gew. Jodaethyl im Einschmelzrohr auf 120 ° etwa 12 Stunden erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen und bis zur fast vollständigen Lösung erhitzt, wobei etwas eines dunkelbraunen Oels zurückbleibt. Die Lösung wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und darauf mit Chloroform mehrmals ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Chloroforms und nach längerem Stehen, besonders beim Reiben, erstarrte das dickflüssige Oel zu einer festen Masse, welche das 2-Aethylantipyrin darstellt.

In Wasser, sowie in Alkohol und Toluol löste es sich leicht, in Aether und Ligroin schwerer. Es schmilzt bei 70 °. Aus 50 g Pyrazolon wurden 39 g Aethylantipyrin gewonnen.

1) Annalen 293, 23 und 328; Cohn 256.
2) Ber. 16, 259.

2-Aethylantipyrinchlorid oder Chloraethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols.

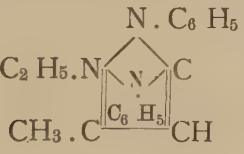


Diese Verbindung stellte ich ganz analog dem gewöhnlichen Antipyrinchlorid dar. Ein Mol.-Gew. Aethylantipyrin wurde mit 1 1/2 Mol.-Gew. Phosphoroxychlorid 4 Stunden im Oelbade auf 140—150 ° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in viel Wasser gegossen, um das überschüssige Phosphoroxychlorid zu zerstören. Das als Nebenprodukt entstehende Chlorpyrazol schied sich am Boden ölig ab und wurde, um es vollständig zu entfernen, mit Aether ausgeschüttelt.

Die stark saure Lösung wurde dann mit festem Natriumkarbonat neutralisiert und bis zur Trockne eingedampft Dieser Rückstand wurde mit absolutem Alkohol extrahiert, die Lösung abfiltriert und das Filtrat zur Trockne eingedampft; der Rückstand wurde nochmals mit absolutem Alkohol aufgenommen, das nicht Gelöste abfiltriert und das Chlorid aus dem Filtrat mit wasserfreiem Aether gefällt, bis keine Trübung mehr entstand. Löst man es in wenig absolutem Alkohol und fügt wasserfreien Aether bis zur beginnenden Trübung hinzu, so bilden sich bald weisse Nadeln. Da das Chlorid sehr hygroskopisch ist, kann der Schmelzpunkt nicht

genau festgestellt werden, er lag etwa bei 180°. 50 g Aethylantipyrin gaben 45 g Aethylantipyrinchlorid.

2-Aethylanilopyrin oder 1-Phenyl-2-aethyl-3-methyl-2-5-anilopyrazol.



1 Mol.-Gew. 2-Aethylantipyrinchlorid wurde mit 2 Mol.-Gew. Anilin 2 Stunden im Oelbade auf 125° erhitzt, das Reaktionsprodukt in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt. Durch Destillation im Wasserdampfstrome wurde dann das freie Anilin entfernt und das hinterbleibende Oel mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des letzteren bleibt das Anilopyrin als dickes, gelbes Oel zurück, welches nach längerem Stehen zu einer hellgrauen Masse kristallinisch erstarrte.

Auch die in der Einleitung angegebene Methode zur Darstellung 2-alkylierter Pyrine kann bequem zur Gewinnung des Aethylanilopyrins angewandt werden. Zur Ausführung derselben erhitzte ich äquimolekulare Mengen Anilinopyrazol und Jodaethyl im Einschmelzrohr 12 Stunden auf 125°. Das gelbliche, teilweise braune Jodaethylat wurde in heissem Wasser gelöst und nach dem Erkalten mit Natronlauge das Aethylanilopyrin gefällt. Nachdem man mit Aether

ausgeschüttelt und denselben verdunstet hat, erhält man die Base in fast reinem Zustande. Diese Methode ist bequemer als die zuerst angegebene und man erhält das Pyrin sofort in grösster Reinheit.

Löst man das 2-Aethylanilopyrin in wenig Aether, fügt Petrolaether bis zur Trübung hinzu, und lässt die Lösung einige Tage stehen, so bilden sich schöne Kristalle, die nach mehrmaligem Umkristallisieren hellgelb aussehen. Sie zeigen starke Lichtbrechung und haben scheinbar trikline Formen. Jedoch bei näherer Untersuchung, die ich unter Leitung von Herrn Prof. E. Geinitz[1] im mineralogischen Institut vornahm, zeigte es sich, dass die Kristalle dem monoklinen System angehören und die verzerrten Formen des Gipses besitzen. Das 2-Aethylanilopyrin schmilzt bei 69,5° und löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Toluol, etwas schwerer in Ligroin und Petrolaether; fast unlöslich ist es in Wasser. Die alkoholische Lösung reagiert alkalisch. Seine Salze zeigen alle eine ausgezeichnete Kristallisationsfähigkeit. Beim Erhitzen mit Salmiak findet Ammoniakentwickelung statt. Im Vakuum destillierte die Base bei 230° und 22 mm Druck unter teilweiser Zersetzung als dunkelgelbes Oel über, welches alkalisch reagiert und mit Jodmethyl das Jodmethylat des Aethylanilopyrins gibt.

---

1) für die überaus wohlwollende Unterstützung, die ich bei Herrn Prof. E. Geinitz bei mehreren kristallographischen Bestimmungen fand, gestatte ich mir ergebenst meinen Dank an dieser Stelle auszusprechen.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

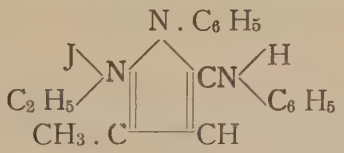
0,1326 g Substanz gaben 0,3784 g CO_2 und 0,0837 g H_2O.

Stickstoffbestimmung.

0,1256 g Substanz ergaben 16,6 ccm N bei 21 ° und 762 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
C — 77,97 %	C — 77,71 %
H — 6,86 „	H — 7,00 „
N — 15,16 „	N — 15,11 „

Jodwasserstoffsaures Salz des Aethylanilopyrins.



Das Salz erhält man leicht durch Zusatz von konzentrierter Jodkaliumlösung zu der salzsauren Lösung des Aethylanilopyrins. Es schied sich sofort als gelbes Oel ab, dass beim Reiben mit dem Glasstabe erstarrte. Aus heissem Wasser umkristallisiert, scheidet es sich in dünnen, weissen, glänzenden Nadeln aus, die leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und kaltem Wasser sind. Schmelzpunkt 178 °.

Jodbestimmung.

0,1624 g Substanz ergaben 0,1016 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J — 31,36 %	31,19 %

Pikrat des Aethylanilopyrins.

$(C_{18}H_{19}N_3) \cdot (C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH)$

Zu der alkoholischen Lösung der Base wurde eine kaltgesättigte, wässrige Pikrinsäurelösung gegeben. Das Salz schied sich bei jedem Versuch ölig aus und wurde auch nach längerem Stehen und vielem Reiben nicht fest. Das Oel wurde von der überstehenden Flüssigkeit getrennt und in Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung schied sich das Salz in Kristallen aus, die durch mehrmaliges Umkristallisieren vollständig rein erhalten wurden. Es bildet dann kleine gelbe Blättchen, schmilzt bei 131 ° und ist analog dem Salz des 2-3-Dimethylanilopyrazols in Wasser und Alkohol wenig löslich, in Aether leichter.

Stickstoffbestimmung.

0,1270 g Substanz ergaben 18,1 ccm N bei 21 ° und 765 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N — 16,6 %	16,36 %

Chromat des Aethylanilopyrins.

$(C_{18}H_{19}N_3)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$

Eine Lösung des Aethylanilopyrins in verdünnter Essigsäure wurde mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbichromat versetzt, wobei ein gelbbrauner Niederschlag entstand, der sich ölig zu Boden setzte und bald erstarrte. Ich saugte denselben ab, kristallisierte ihn zweimal aus Alkohol um und erhielt goldgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 178 °.

Chrombestimmung.

0,1036 g Substanz ergaben nach dem Glühen 0,0208 g Cr_2O_3.

Berechnet:	Gefunden:
Cr — 13,58 %	13,77 %

Salzsaures Salz des Aethylanilopyrins.

In eine wasserfreie aetherische Lösung des Anilopyrins wurde gasförmige Salzsäure eingeleitet. Nach kurzer Zeit fiel ein weisser kristallinischer Niederschlag aus, der abgesaugt und mit wasserfreiem Aether gewaschen wurde. Beim Stehen an der Luft zog das Salz begierig Wasser an und zerfloss auch im Exsikkator. Es konnte deswegen weder der Schmelzpunkt bestimmt noch eine Analyse ausgeführt werden.

Platindoppelsalz des Aethylanilopyrins.

$(C_{18}H_{19}N_3 . HCl)_2 PtCl_4$

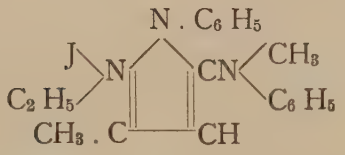
Die verdünnte salzsaure Lösung der Base wurde mit 10prozentiger Platinchloridlösung versetzt, bis kein Niederschlag mehr érfolgte, wobei jedoch ein Ueberschuss von Platinchlorid vermieden wurde. Der gelbe kristallinische Niederschlag wurde abgesaugt und aus Alkohol, dem etwas konzentrierte Salzsäure zugegeben wurde, umkristallisiert, wobei gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 199 ° erhalten wurden. Das Salz ist unlöslich in Aether und wasserfrei.

Platinbestimmung.

0,1743 g Substanz ergaben nach dem Glühen 0,0351 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt — 20,39 %	20,14 %

Jodmethylat des Aethylanilopyrins



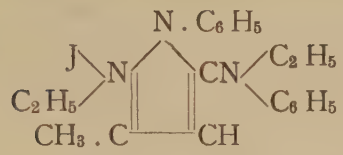
Schon bei ganz geringem Erhitzen auf dem Wasserbade in einem kleinen Kolben reagierte Jodmethyl mit 2-Aethylanilopyrin unter Aufspritzen. Das überschüssige Jodmethyl wurde verdampft, das zurückgebliebene Jodmethylat zur Reinigung in wenig Alkohol gelöst und mit trocknem Aether gefällt. Der weisse kristallinische Niederschlag gab aus Alkohol umkristallisiert kleine weisse Nadeln, vom Schmelzpunkt 159 °. Die Verbindung ist unlöslich in Aether, leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol.

Jodbestimmung.

0,2190 g Substanz ergaben 0,1226 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J — 30,22 %	30,24 %

Jodaethylat des Aethylanilopyrins.



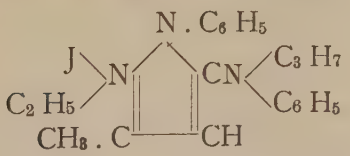
Die Bildung des Jodaethylates erfolgte schwerer als die des Jodmethylates. Man muss gleiche Moleküle der Base und Jodaethyl drei Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzen. Das Jodaethylat schied sich als weisse kristallinische Masse ab. Aus Wasser umkristallisiert erhielt ich grosse wasserhelle Kristalle, die löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol sind. Schmelzpunkt 146 °.

Jodbestimmung.

0,1996 g Substanz ergaben 0,1080 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J — 29,25 %	28,97 %

Jodpropylat des Aethylanilopyrins.



Zur Herstellung des Jodpropylates erhitzte ich das Anilopyrin mit n-Propyljodid im Ueberschuss auf dem Wasserbade am Rückflusskühler 5 Stunden. Nachdem ich dann das unverbrauchte Jodpropyl

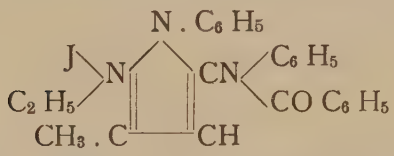
verdampft hatte, blieb ein gelbes Oel zurück, welches in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit wasserfreiem Aether bis zur bleibenden Trübung versetzt wurde. Es bildeten sich kleine weisse Blättchen, die in Alkohol leicht, in heissem Wasser schwerer und in Aether unlöslich sind. Sie schmelzen bei 107 °.

Jodbestimmung.

0,2434 g Substanz ergaben 0,1277 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J — 28,33 %	28,30 %

Jodbenzoylat des Aethylanilopyrins.



Da das Chlorbenzoylat, das aus der aetherischen Lösung der Base mit Benzoylchlorid gefällt wurde, an der Luft sofort zerfloss, wurde die entsprechende Jodverbindung hergestellt, indem zu der wässrigen Lösung des Chlorbenzoylates eine konzentrierte Lösung von Jodkalium hinzugefügt wurde. Das sich sogleich ausscheidende Oel wurde nach einiger Zeit fest, worauf es abfiltriert, ausgewaschen und aus Wasser umkristallisiert wurde. Ich erhielt weisse Kristalle, die sich in Wasser und Alkohol lösen, in Aether und Benzol dagegen nicht. Schmelzpunkt 187 °. Die Umsetzung geht nach folgender Gleichung vor sich:

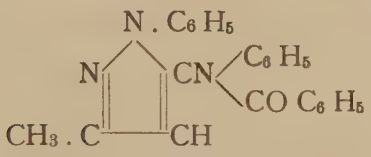
$$C_{25}H_{24}N_3OCl + KJ = C_{25}H_{24}N_3OJ + KCl$$

Jodbestimmung.

0,1806 g Substanz ergaben 0,0832 g Ag J.

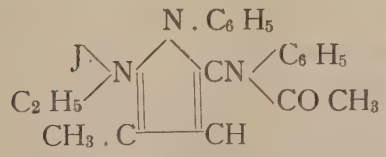
Berechnet:	Gefunden:
J — 24,88 %	24,84 %

5-Benzoylanilinopyrazol [1] oder
1-Phenyl-3-methyl-5-benzoylanilopyrazol.



Das Jodbenzoylat des Aethylanilopyrazols unterwarf ich der Destillation im luftverdünnten Raum. Unter Abspaltung von Jodaethyl ging bei 240 ° und 16 mm Druck ein schwachgelbes Oel über, das aus Alkohol umkristallisiert wurde und halogenfrei war. Der Schmelzpunkt von 135 ° und andere Eigenschaften indentifizierten es als die von Hepner aus dem Chlorbenzoylat des Anilopyrins dargestellte Verbindung.

Jodacetylat des Aethylanilopyrins.



Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf

1) Hepner, Inaug.-Diss. Rostock 1906.

Aethylanilopyrin erhielt ich unter starker Erwärmung der aetherischen Lösung das Chloracetylat, das bei der Isolierung aber an der Luft zerfloss. Deshalb versetzte ich die wässrige Lösung der Verbindung mit Jodkalium, um das Jodacetylat zu bekommen. Dieses fiel kristallinisch aus. Aus Wasser umkristallisiert bildet es weisse, nach einiger Zeit sich gelblich färbende Nadeln vom Schmelzpunkt 180,5 °.

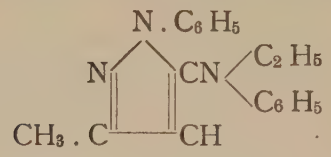
Es ist leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, unlöslich in Aether, Benzol und Toluol.

Jodbestimmung.

0,2184 g Substanz ergaben 0,1131 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J — 28,33 %	28,11 %

Pseudoaethylanilopyrin oder
1-Phenyl-3-methyl-5-aethylanilinopyrazol.



Diese Verbindung stellte ich her, indem ich vom Jodaethylat des Aethylanilopyrins durch Destillation im Vakuum Jodaethyl abspaltete. Bei einer Temperatur von 235 ° und 20 mm Druck ging das Pseudoaethylanilopyrin als gelbes Oel über, welches nach einer zweiten Destillation völlig halogenfrei war, aber nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte. Es reagiert auf Lackmuss neutral und löst sich leicht in Alkohol, Aether, Petrolaether und

Ligroin. In Salzsäure, verdünnter sowohl wie konzentrierter, ist es ebenfalls löslich, wird aber auf Zusatz von Wasser wieder ausgeschieden. Von letzterem wird es in geringer Menge aufgenommen.

Die Darstellung aus Monoaethylanilin und Antipyrinchlorid, woraus es hätte entstehen müssen, misslang. Das 5-Aethylanilinopyrazol bildet ein kristallisiertes Platindoppelsalz und vereinigt sich mit Jodalkylen. Mit salpetriger Säure geht es eine Nitrosoverbindung ein.

Das Jodaethylat, dass ich durch Einwirkung von Jodaethyl auf das Pseudoaethylanilopyrin erhielt, erwies sich als identisch mit dem Jodaethylat des 2-Aethylanilopyrins, woraus die Pseudobase erhalten wurde. Das Jodmethylat, auf analoge Weise erhalten, identifizierte sich durch den Schmelzpunkt von 184° als das von Hepner[1] hergestellte Jodaethylat des Anilopyrins.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,2098 g Substanz ergaben 0,6002 g CO_2 und 0,1332 g H_2O.

Stickstoffbestimmung.

0,1832 g Substanz ergaben 24,6 ccm N bei 22° und 768 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
C — 77,97 %	78,03 %
H — 6,86 %	7,06 %
N — 15,16 %	15,37 %

1) Inaug. Diss. Rostock 1904.

Platindoppelsalz des Pseudoaethylanilopyrins.

$(C_{18}\ H_{19}\ N_3\ H\ Cl)_2\ Pt\ Cl_4$

Eine alkoholische, mit etwas konzentrierter Salzsäure versetzte Lösung der Pseudobase wurde mit Platinchloridlösung versetzt. Das Doppelsalz fällt erst nach längerem Stehen in kleinen Blättchen aus, die aus Alkohol umkristallisiert bei 188—190° schmelzen.

Platinbestimmung.

0,2390 g Substanz ergaben nach dem Glühen 0,0479 g Pt.

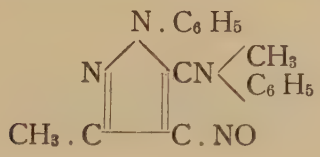
Berechnet:	Gefunden:
Pt — 20,39 %	20,05 %

Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilopyrin, Aethylanilopyrin und deren Pseudoverbindungen.

Die Versuche, eine Nitrosoverbindung des Anilopyrins resp. Aethylanilopyrins herzustellen, verliefen negativ. Die Operationen in salzsaurer Lösung mit konzentrierter wässriger Natriumnitritlösung als auch durch Einleiten von gasförmiger salpetriger Säure ergaben nicht das gewünschte Resultat. Die Pseudokörper der Anilopyrine hingegen lieferten mit Natriumnitrit schön grün gefärbte, zum Teil vorzüglich kristallisierende Nitrosoverbindungen, die auch salzsaure Salze bilden. Die Liebermann'sche Reaktion trat in etwas veränderter Form ein, indem sich eine Lösung von Phenol in Schwefelsäure mit der Nitrosoverbindung rot färbte. Nachdem die Lösung

in viel Wasser gegossen und mit Natronlauge alkalisch gemacht worden war, entstand eine gelbgrüne Färbung.

1-Phenyl-3-methyl-4-nitroso-5-methyl-anilopyrazol.



Pseudoanilopyrin[1] wurde in wenig Eisessig gelöst und in einer Kältemischung gut gekühlt. Zu der Lösung wurden äquimolekulare Mengen Natriumnitrit in konzentrierter wässriger Lösung tropfenweise unter stetem Umrühren und Kühlen hinzugefügt. Die Flüssigkeit war jedesmal am Schlusse tief braun gefärbt. Ich fügte nun zu derselben unter Umrühren viel Wasser, worauf sich ein dunkelgrünes Oel am Boden abschied, während die überstehende Flüssigkeit ein gelbes Aussehen bekam. Da der Körper durch Reiben nicht erstarrte, trennte ich ihn von der Flüssigkeit und liess ihn im Exsikkator stehen, wo er nach einigen Tagen fest wurde. Um Kristalle zu erzeugen, löste ich die Verbindung in Aether und fügte Petrolaether bis zur bleibenden Trübung hinzu. Es bildeten sich nach langem Stehen blatt- bis tafelartige dunkelgrüne Kristalle, die sich in Alkohol, Aether und Essigaether sehr leicht lösen und deren Schmelzpunkt bei 89° liegt.

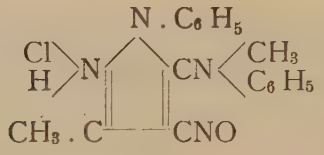
1) Hepner, Inaug. Diss. Rostock 1904.

Stickstoffbestimmung.

0,1102 g Substanz ergaben 18,6 ccm N bei 21° und 771 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N— 19,17 %	19,24 %

Salzsaures Salz des 1-Phenyl-3-methyl-4-nitroso-5-methylanilinopyrazol.



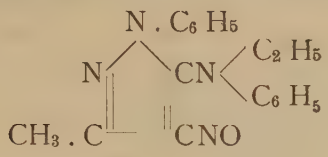
Durch eine wasserfreie aetherische Lösung der Nitrosoverbindung wurde gasförmige Salzsäure geleitet. Das Salz fiel sofort in winzig kleinen, gelben Nadeln aus, die die ganze Flüssigkeit einnahmen. Nachdem der Niederschlag gelinde abgesaugt war, wurde er sorgfältig mit wasserfreiem Aether ausgewaschen und im Exsikkator getrocknet. Der Schmelzpunkt ist 156°, bei dem die Verbindung aufschäumt und sich bräunt. Sie färbt sich an der Luft nach einiger Zeit grün, beim Schütteln mit Wasser sofort. Es wird dabei das 4-Nitrosoanilinopyrazol zurückgebildet.

Chlorbestimmung.

0,1528 g Substanz ergaben 0,0674 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl — 10,80 %	10,46 %

1-Phenyl-3-methyl-4-nitroso-5-aethyl-anilinopyrazol.



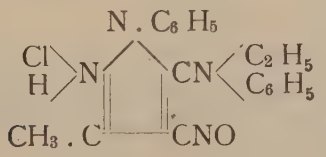
Diese Verbindung stellte ich unter denselben Bedingungen her wie die oben beschriebene analoge. Das dunkelgrüne Oel, dass ich beim Verdünnen der Eisessiglösung mit Wasser erhielt, erstarrte nach ganz kurzer Zeit. Aus Aether, der mit viel Petroläther versetzt war, erhielt ich gut ausgebildete Kristalle von dunkelgrüner Farbe, die den Schmelzpunkt 98° und im übrigen die Eigenschaften des 4-Nitroso-5-methylanilinopyrazols haben.

Stickstoffbestimmung:

0,1681 g Substanz ergaben 26,5 ccm N. bei 21° und 759 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N — 18,18 %	18,51 %

Salzsaures Salz des 1-Phenyl-3-methyl-4-nitroso-5-aethylanilinopyrazols.



Es wurde auf dieselbe Weise hergestellt wie das Salz des 4-Nitroso-5-methylanilinopyrazols, durch

Fällung mit gasförmiger Salzsäure. Die kleinen gelben Nädelchen, die dabei entstehen, schmelzen unter Zersetzung bei 140° und zeigen dieselben Eigenschaften wie das Salz der Methylverbindung.

Chlorbestimmung:

0,1702 g Substanz ergaben 0,0695 g Ag Cl.

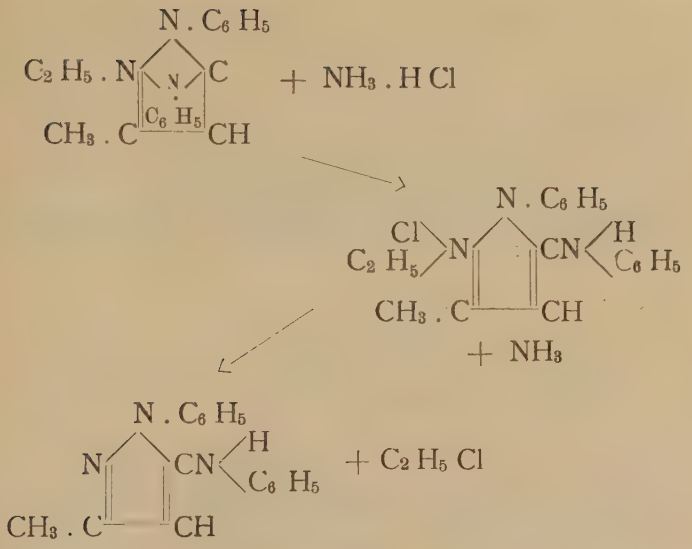
Berechnet:	Gefunden:
Cl — 10,36 %	10,11 %

Ueberführung des Aethylanilopyrins in Anilinopyrazol und umgekehrt.

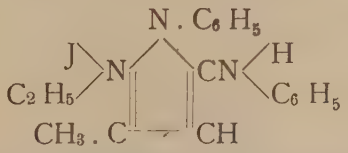
Das Aethylanilopyrin kann man ebenso wie das Antipyrin leicht in 5-Anilinopyrazol überführen. Man erhitzt die Base einige Zeit im Reagenzrohr mit Salmiak, wobei Ammoniakdämpfe entweichen, die sich durch Geruch und Bläuung von Lackmuspapier kenntlich machen. Schüttelt man das Reaktionsprodukt mehrere Male mit Wasser aus, um das überschüssige Chlorammonium zu entfernen, so resultiert eine weisse Substanz, die aus Alkohol umkristallisiert, den Schmelzpunkt 120° des von A. Michaelis[1] und Gunkel hergestellten Anilinopyrazols hat und auch alle übrigen Eigenschaften dieses Körpers zeigt.

Bei der Reaktion bildet sich zuerst unter Entweichen von Ammoniak salzsaures Anilopyrin. Von diesem spaltet sich Chloraethyl ab und es bleibt Anilinopyrazol zurück.

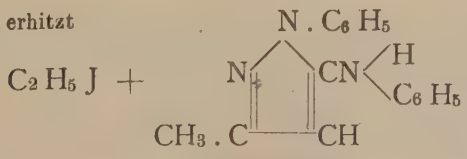
1) Ber. 34, 723 (1901).



Eine zweite Art der Umwandlung geschieht folgender Massen: Erhitzt man das jodwasserstoffsaure Salz des Aethylanilopyrins, das man auch als Jodaethylat des Anilinopyrazols auffassen kann, so spaltet sich Jodaethyl ab und man erhält Anilinopyrazol:

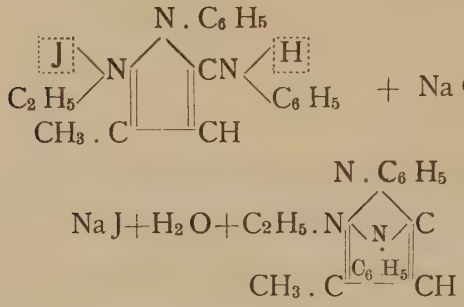


jodwasserstoffsaures Aethylanilopyrin bezw. Jodaethylat des Anilinopyrazols



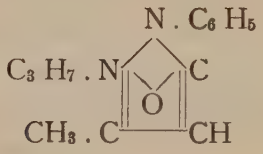
5-Anilinopyrazol

Um umgekehrt aus dem Anilinopyrazol das Anilopyrin zu erhalten, lässt man, wie schon oben angegeben, auf das Jodaethylat des Anilinopyrazols Natronlauge einwirken und schüttelt die Flüssigkeit mit Aether aus. Man bekommt nach dem Abdunsten des Aethers freies Aethylanilopyrin. Der Vorgang ist folgender:



Natriumkarbonat kann zu dieser Reaktion nicht benutzt werden, da das jodwasserstoffsaure Anilopyrin gleichzeitig Jodaethylat des Anilinopyrazols ist.

2-Propylantipyrin oder 1-Phenyl-2-propyl-3-methyl-5-pyrazolon. [1]

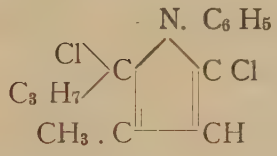


Es wurde aus dem 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon hergestellt durch Erhitzen mit überschüssigem

1) Labes, Inaug.-Diss., Jena 1895. Cohn, Pyrazolderivate 466 b.

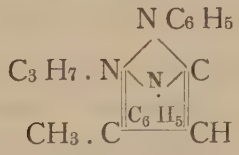
n-Propyljodid im Einschmelzrohr bei 130—140 °. Der Schmelzpunkt beträgt 93 °.

2-Propylantipyrinchlorid oder Chlorpropylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols.



Diese zuerst von Michaelis[1] und Hepner dargestellte Verbindung wurde aus Propylantipyrin ganz analog dem gewöhnlichen Antipyrinchlorid gegewonnen.

2-Propylanilopyrin oder 1-Phenyl-2-propyl-3-methyl-2-5-anilopyrazol.



Dem 2-Aethylanilopyrin analog wurde auch hier ein Mol.-Gew. 2-Propylantipyrinchlorid und zwei Mol.-Gew. Anilin auf 125 ° im Oelbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, darauf mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt, durch Wasserdampfdestillation das freie Anilin

1) Hepner, Inaug.-Diss., Rostock 1904.

entfernt und das hinterbleibende Propylanilopyrin mit Aether ausgeschüttelt. Nachdem letzterer verdunstet war, erstarrte das gelbe Oel nach längerem Stehen zu einer kristallinischen Masse.

Nach dieser Methode stellte ich die Base jedoch nicht in grösseren Mengen zu den Versuchen und der Bildung von Salzen her. Ich benutzte vielmehr die Darstellung aus Anilinopyrazol.

Gleichmolekulare Mengen von Anilinopyrazol und n-Jodpropyl — mit kleinem Ueberschuss des letzteren — wurden im Einschmelzrohr 12 Stunden auf 125 ° erhitzt. Wie beim 2-Aethylanilopyrin wurde der Inhalt des Rohres in Wasser gelöst, die Lösung mit Natronlauge versetzt und das Oel mit Aether ausgeschüttelt. Die Base erstarrte nach dem Impfen sofort.

Aus Ligroin, worin das 2-Propylanilopyrin nicht leicht löslich ist, kristallisierte es in hellgelben derben Nadeln aus, die bei 50 ° schmelzen.

Es zeigt dieselben Eigenschaften wie das Aethylanilopyrin: Alkalische Reaktion, Löslichkeit in Alkohol, Aether und Säuren, schwere Löslichkeit in Wasser, Petrolaether und Ligroin. Jedoch zeigt es nicht die grosse Kristallisationsfähigket desselben. Beim Erhitzen mit Salmiak entweicht auch bei ihm Ammoniak.

Seine Salze kristallisieren gut. Bei der Destillation im Vakuum geht es unter teilweiser Zersetzung über, wobei isonitrilähnlicher Geruch entsteht.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

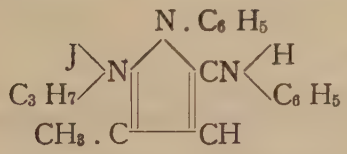
0,1914 g Substanz ergaben 0,5511 g CO_2 und 0,1278 g H_2O.

Stickstoffbestimmung.

0,2216 g Substanz ergaben 27,5 ccm N bei 20° und 758 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
C — 78,35 %	78,53 %
H — 7,22 „	7,47 „
N — 14,43 „	14,19 „

Jodwasserstoffsaures Salz des Propylanilopyrins.



Die salzsaure Lösung des 2-Propylanilopyrins wurde mit einer konzentrierten Jodkaliumlösung versetzt, worauf das Salz kristallinisch ausfiel. Der Niederschlag wurde abgesaugt und aus heissem Wasser zweimal umkristallisiert. Ich erhielt weisse Nadeln, die den Schmelzpunkt 173,5° haben. Leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, schwerer in kaltem, unlöslich in Aether und Benzol.

Jodbestimmung.

0,1434 g Substanz ergaben 0,0799 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J — 30,31 %	30,11 %

Pikrat des Propylanilopyrins.

$(C_{19}H_{21}N_3) \cdot (C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH)$

Um dieses Salz zu erhalten, löste ich die Base in Alkohol und fügte eine kaltgesättigte Lösung von Pikrinsäure in Wasser hinzu. Das Pikrat fiel als gelbbraunes Oel aus, das beim Reiben bald erstarrte. Nach öfterem Umkristallisieren aus Alkohol erhielt ich das Salz in derben Kristallen, die bei 144—145 ° schmelzen. In Alkohol ist es leicht, in Aether und Wasser wenig löslich.

Stickstoffbestimmung.

0,1638 g Substanz ergaben 23,0 ccm N bei 18 ° und 763 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N — 16,15 %	16,28 %

Chromat des Propylanilopyrins.

$(C_{19}H_{21}N_3)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$

Zu der essigsauren Lösung des 2-Propylanilopyrins fügte ich in Wasser gelöstes Kaliumbichromat und erhielt einen gelbraunen Niederschlag, der nach einiger Zeit erstarrte. Aus stark verdünntem Alkohol erhielt ich blätterartige Nadeln, die bei 178 ° unter Zersetzung schmelzen. Sie sind in Aether unlöslich.

Chrombestimmung.

0,0991 g Substanz ergaben nach dem Glühen 0,0189 g Cr_2O_3.

Berechnet;	Gefunden:
Cr — 13,11 %	13,09 %

Salzsaures Salz des Propylanilopyrins.

Aus der absolut aetherischen Lösung der Base fiel das Salz beim Einleiten von trockener gasförmiger Salzsäure als weisser Kristallbrei aus. Wie die analoge Verbindung zerfloss auch dieses Salz nach ganz kurzer Zeit beim Stehen an der Luft, so dass eine weitere Untersuchung nicht möglich war.

Platindoppelsalz des Propylanilopyrins.

$(C_{19}H_{21}N_3 . HCl)_2 . PtCl_4$

Die Base löste ich in verdünnter Salzsäure und gab Platinchloridlösung gerade bis zur Sättigung hinzu. Ein Ueberschuss ist tunlichst zu vermeiden.

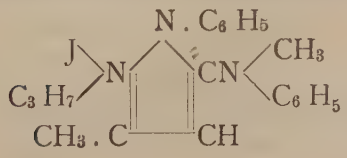
Der dunkelgelbe kristallinische Niederschlag wurde aus salzsäurehaltigem Alkohol umkristallisiert. Die erhaltenen rotgelben Blättchen zersetzen sich bei 197 °.

Platinbestimmung.

0,1068 g Substanz ergaben nach dem Glühen 0,0213 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt — 19,82 %	19,94 %

Jodmethylat des Propylanilopyrins.



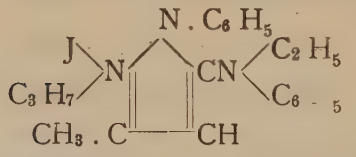
Schon bei ganz geringem Erhitzen auf dem Wasserbade in einem kleinen Rundkolben bildete sich aus der Base und Jodmethyl, das im Ueberschuss angewandt wurde, unter deutlich sichtbarer Reaktion das Jodmethylat. Der wenig gefärbte Körper wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit trocknem Aether gefällt. Aus heissem Wasser umkristallisiert erhielt ich weisse Nadeln, die bei 178° schmelzen und in Alkohol und Wasser löslich, in Aether unlöslich sind.

Jodbestimmung.

0,2041 g Substanz ergaben 0,1096 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J — 29,25 %	28,96 %

Jodaethylat des Propylanilopyrins.



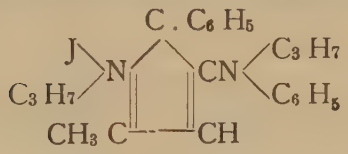
Gleiche Moleküle Jodaethyl und Propylanilopyrin erhitzte ich ungefähr 4 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Nachdem das überschüssige Jodaethyl verdampft war, wurde das Reaktionsprodukt in absolutem Alkohol gelöst und mit trocknem Aether gefällt. Aus Wasser umkristallisiert resultierten grosse wasserhelle Schuppen, die den Schmelzpunkt 118° haben. In Alkohol und heissem Wasser ist die Verbindung löslich, in Aether nicht.

Jodbestimmung.

0,2338 g Substanz ergaben 0,1230 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J — 28,33 %	28,40 %

Jodpropylat des Propylanilopyrins.



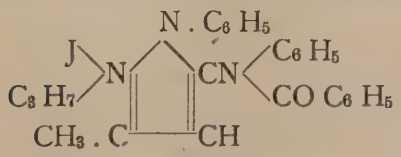
In gleicher Weise wie bei der Darstellung des Methylats und Aethylats erhitzte ich Jodpropyl und die Base 6 Stunden lang, da die Einwirkung eine bedeutend langsamere ist. Aus der alkoholischen Lösung des Reaktionsproduktes fiel das Jodpropylat mit trocknem Aether als weisse kristallinische Masse aus. Aus Wasser kristallisiert es in dicken weissen Nadeln aus, die bei 154– 155° schmelzen. Löslich in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol.

Jodbestimmung.

0,2009 g Substanz ergaben 0,1016 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J — 27,47 %	27,28 %

Jodbnezoylat des Propylanilopyrins.



Auch das Chlorbenzoylat des Propylanilopyrins zerfloss ebenso wie das des Aethylanilopyrins. Es wurde deshalb das Jodbenzoylat hergestellt. Die wässrige Lösung des Chlorbenzoylates wurde mit einer konzentrierten Jodkaliumlösung versetzt. Es schied sich sofort ein kristallinischer Niederschlag aus, der abgesaugt und abgewaschen wurde. Aus Wasser erhielt ich kleine weisse Kristalle vom Schmelzpunkt 187 °. Sie sind in Wasser und Alkohol löslich, in Aether, Benzol und Toluol nicht. Die Umsetzung ist wie bei der Aethylverbindung:

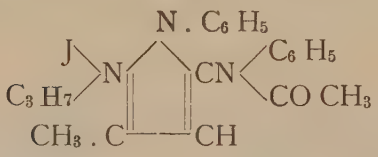
$$C_{26}H_{26}N_3OCl + KJ = C_{26}H_{26}N_3OJ + KCl.$$

Jodbestimmung:

0,1892 g Substanz ergaben 0,0704 g AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
J — 20.32 %	20,09 %

Jodacetylat des Propylanilopyrins.



Das Chloracetylat der Base entsteht, wenn man zu der absolut aetherischen Lösung derselben Acetylchlorid hinzufügt. Die Verbindung zieht jedoch aus der Luft begierig Wasser an und zerfliesst. Da dieselbe desshalb nicht näher untersucht werden konnte, stellte ich das Jodacetylat her. Die wässrige Lösung des hygroskopischen Körpers versetzte ich mit wässriger Jodkaliumlösung und erhielt einen

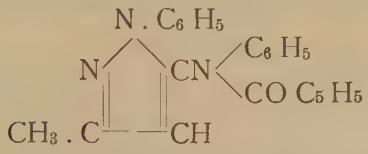
kristallinischen weissen Niederschlag der aus Wasser lange dünne Nädelchen ergab, die bei 170° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, unlöslich in Aether und Benzol.

Jodbestimmung:

0,2451 g Substanz ergaben 0,1236 g AgJ.

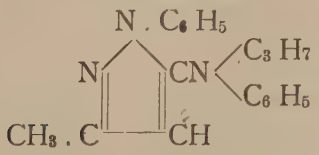
Berechnet:	Gefunddn:
J — 27,47 %	27,21 %

1-Phenyl-2-methyl-5-benzoylanilinopyrazol.



Aus oben angeführtem Jodbenzoylat liess sich durch Erhitzen leicht Propyljodid abspalten. Bei 275° und 11 mm Druck ging der Körper über, der aus Alkohol kristallisiert, halogenfrei war und den Schmelzpunkt 135° hat, also mit dem Abspaltungsprodukt, dass ich von Jodbenzoylat des Aethylanilopyrins erhielt, identisch war.

Pseudopropylanilopyrin, oder 1-Phenyl-3-methyl-5-propylanilinopyrazol.



Zur Herstellung dieser Base destillierte ich das Jodpropylat des Propylanilopyrins im Vakuum. Bei

einer Temperatur von 235 ° und 25 mm Druck ging ein schwach gelb gefärbtes Oel über, welches halogenfrei war. Aus Alkohol erhielt ich farblose gut ausgebildete Kristalle.

Pseudopropylanilopyrin kristallisiert im monoklinen System, die Auslöschungsschiefe ist ziemlich bedeutend.

Es kommen folgende Kombinationen vor: Prisma (∞ P), Orthopinakoid (∞ P ∞) und Klinodoma (P ∞). Die Winkel der Flächen zu einander konnten nicht gemessen werden, da letztere streifig waren.

Auf Lakmus reagiert die Base nicht; ihr Charakter als solche zeigt sich aber dadurch, dass sie in Salzsäure löslich ist. Ferner ist sie in Alkohol, Aether und Petrolaether leicht löslich, in Wasser ganz wenig. Zur Identifizierung stellte ich das Jodpropylat her und erhielt das Jodpropylat des Propylanilopyrins. Der Pseudokörper bildet ein Platindoppelsalz und eine gut kristallisierte Nitrosoverbindung, die ihrerseits eine Verbindung mit Salzsäure eingeht. Der Schmelzpunkt ist 74 °.

Stickstoffbestimmung:

0,1346 g Substanz ergaben 16,7 ccm N. bei 21 ° und 769 mm Druck.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1762 g Substanz ergaben 0,5049 g CO_2 und 0,1188 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C — 78,35 %	78,75 %
H — 7,22 %	7,49 %
N — 14,43 %	14,21 %

Platindoppelsalz des Pseudoanilopyrins.

$(C_{19}\,H_{21}\,N_3\,H\,Cl)_2\,Pt\,Cl_4$

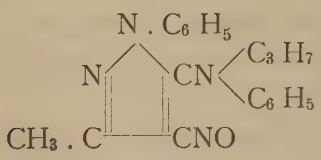
Zu der alkoholischen mit etwas konzentrierter Salzsäure versetzten Lösung der Pseudobase fügte ich Platinchloridlösung, wobei ein Ueberschuss vermieden wurde. Das Doppelsalz fiel sofort aus und setzte sich am Boden ab. Nach dem Absaugen wurde es aus Alkohol mit etwas Salzsäure mehrere Male umkristallisiert. Schmelzpunkt 156°.

Platinbestimmung:

0,2007 g Substanz ergaben nach dem Glühen 0,0391 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt — 19,82 %	19,48 %

1-Phenyl-3-methyl-4-nitroso-5-propylanilinopyrazol.



Das 2-Propylanilopyrin gab wie die anderen hier behandelten Anilopyrine keine Nitrosoverbindung, sondern nur der Pseudokörper. Zur Eisessiglösung desselben gab ich bei guter Kühlung die berechnete Menge Natriumnitrit und verdünnte mit Wasser. Das sich abscheidende dunkelgrüne Oel erstarrte bald, wurde gut gewaschen und zur Kristallisation in Aether gelöst, der mit Petrolaether versetzt wurde. Es bildeten sich bald grosse Kristalle von grüner

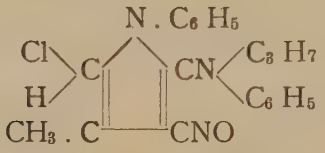
Farbe, die bei 73° schmolzen. Sie sind leicht löslich in Alkohol, Aether und Essigaether.

Stickstoffbestimmung:

0,1432 g Substanz ergaben 21,8 ccm N bei 21° und 761 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N — 17,50 %	17,38 %

Salzsaures Salz des 1-Phenyl-3-methyl-4-nitroso-5-propylanilinopyrazol.



Die Darstellung erfolgte analog der 5-Aethylverbindung. Das Salz fiel bei mehreren Versuchen, die ich anstellte, nicht rein gelb, sondern gelbbraun aus. Im Uebrigen zeigte es dieselben Eigenschaften wie die Analogen und schmolz bei 129° unter Zersetzung.

Chlorbestimmung:

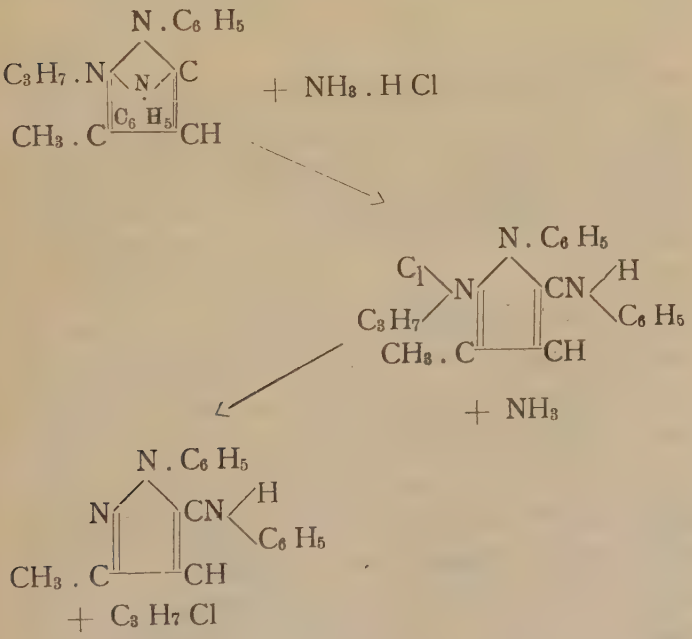
0,1812 g Substanz ergaben 0,0708 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl — 9,95 %	9,71 %

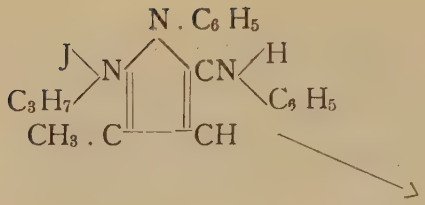
Ueberführung von Propylanilopyrin in Anilinopyrazol und umgekehrt.

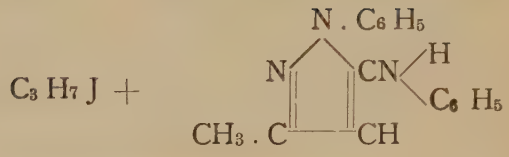
Ebenso wie das Anilopyrin und 2-Aethylanilopyrin lässt sich auch das 2-Propylanilopyrin leicht in Anilinopyrazol und umgekehrt überführen.

Nachdem ich das Anilopyrin im Reagenzrohr mit Chlorammonium erhitzt hatte, wobei Ammoniak entwich, schüttelte ich mit Wasser einen Ueberschuss desselben aus, und kristallisierte die zurükcbleibende weisse Substanz aus Alkohol um. Der Körper war das bekannte 5-Anilinopyrazol. Die Reaktion geht so vor sich, dass beim Erhitzen salzsaures Propylanilopyrin sich bildet und Propylchlorid abgespalten wird.

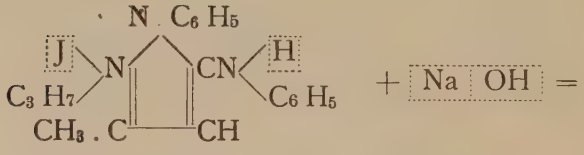


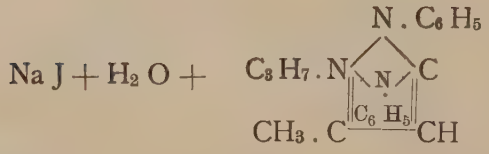
Wenn man das jodwasserstoffsaure Salz des Propylanilopyrins (= Jodpropylat des Anilinopyrazols) erhitzt, so erhält man unter Abspaltung von Propyljodid ebenfalls Anilinopyrazol nach folgender Gleichung :





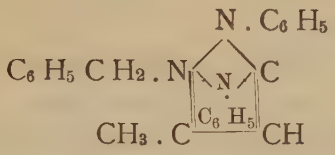
Die zur Darstellung des Propylanilopyrins benutzte Umwandlung von Anilinopyrazol in ersteres aus dem Jodpropylat des Anilinopyrazols vollzieht sich nach folgender Gleichung:





Die Umsetzung geht auch hier nur mit Natronlauge und nicht mit kohlensaurem Alkali vor sich, was bei der Auffassung der Verbindung als Jodpropylat zu verstehen ist.

2-Benzylanilopyrin oder 1-Phenyl-2-benzyl-3-methyl-2-5-anilopyrazol.



Ein Mol. Gew. 5-Anilinopyrazol wurde mit 2 Mol. Gew. Benzylchlorid im Einschmelzrohr 12 Stunden auf 150° erhitzt. Der Rohrinhalt, eine sehr dickflüssige, gelbbraune Masse, wurde mit konzentrierter Salzsäure ungefähr eine Viertelstunde unter öfterem Schütteln auf dem Wasserbade erhitzt und dann mit viel Wasser versetzt, wobei unverändertes Anilinopyrazol ausfällt. Nach dem Erkalten filtriert man die Flüssigkeit und schüttelt das Filtrat mit Aether aus, um das überschüssige Benzylchlorid zu entfernen. Die salzsaure Lösung wird nun mit Natronlauge versetzt, worauf das Benzylanilopyrin ausfällt. Dieses wird mit Aether ausgeschüttelt und letzterer abgedunstet. Da die so erhaltene Base stets noch durch Anilinopyrazol verunreinigt war, löste ich sie in verdünnter Essigsäure und fügte sehr viel Wasser hinzu, wobei Benzylanilopyrin in Lösung bleibt, während Anilinopyrazol ausfällt und, nachdem es sich durch Schütteln zusammengeballt hat, abfiltriert werden kann. Das essigsaure Filtrat wird mit Natronlauge alkalisch gemacht, das ausgefällte Benzylanilopyrin mit Aether ausgeschüttelt und dieser bis auf eine geringe Menge abgedunstet. Diese aetherische Lösung goss ich in ein Becherglas und fügte Petrol-

aether bis zur starken Trübung hinzu. Es hatten sich am nächsten Tage grosse, derbe Nadeln gebildet, die ein hellgelbes Aussehen besassen und bei 81° schmolzen.

Bei dem Aethyl- und Propylanilopyrin ging die obige Reaktion bei berechneten Mengen fast quantitativ bei 125° vor sich, während dies beim Benzylanilopyrin nicht der Fall ist. Trotzdem ich die berechnete Menge Benzylchlorid verdoppelte und bis auf 150° erhitzte, erhielt ich nur 20 % der theoretisch berechneten Menge Benzylanilopyrin.

Seine Salze kristallisieren gut, jedoch nicht in dem Maasse wie die des Aethyl- und Propylanilopyrins. Wie letztere reagiert es sofort alkalisch und löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Toluol, in Wasser dagegen fast nicht.

Beim Erhitzen mit Salmiak im Reagenzrohr entwickelt sich Ammoniak, das sich durch seinen Geruch sofort kenntlich macht und Lakmuspapier blau färbt.

Bei der Destillation im Vakuum fand eine teilweise Zersetzung statt. Unter einem Druck von 25 mm und bei 260° ging ein gelbes Oel über, das alkalisch reagierte und mit Jodmethyl das Jodmethylat des 2-Benzylanilopyrins bildete.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

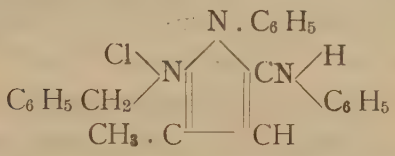
0,1628 g Substanz ergaben 0,4847 g CO_2 und 0,0954 g H_2O.

Stickstoffbestimmung.

0,1294 g Substanz ergaben 13,9 ccm N bei 22° und 766 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
C — 81,41 %	81,20 %
H — 6,19 „	6,51 „
N — 12,39 „	12,33 „

Salzsaures Salz des Benzylanilopyrins.



Während bei dem 2-Aethyl- und Propylanilopyrin dieses Salz nicht zu isolieren war, konnte es von 2-Benzylanilopyrin leicht erhalten werden. Jedoch war es immerhin unbeständig genug, sodass keine Kristallwasserbestimmung gemacht werden konnte.

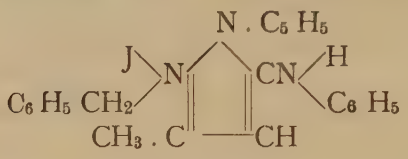
Die Base löste ich in wenig verdünnter Salzsäure auf, engte die Flüssigkeit auf dem Dampfbade etwas ein und filtrierte sie. Nach längerem Stehen schieden sich kleine rhomboëderartige Kristalle aus. — Die farblosen glänzenden Kristalle verlieren beim Stehen an der Luft nach kurzer Zeit ihr Kristallwasser und bekommen ein undurchsichtiges, milchiges Aussehen. Sie schmelzen bei 99 °. Die Chlorbestimmung der bei 105 ° getrockneten, wasserfreien Substanz passte auf das salzsaure Salz.

Chlorbestimmung.

0,1832 g Substanz ergaben 0,0686 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl — 9,45 %	9,27 %

Jodwasserstoffsaures Salz des Benzylanilopyrins.



Zu der salzsauren Lösung des Anilopyrins fügte ich eine wässrig-konzentrierte Jodkaliumlösung, worauf das Salz als Oel ausfiel. Nach einiger Zeit erstarrte dasselbe zu einer kristallinischen Masse. Aus einer Lösung von wenig absolutem Alkohol fällte ich die Verbindung mit wasserfreiem Aether in kleinen Nadeln von weisser Farbe aus, die bei 169° schmolzen. Löslich in Alkohol und heissem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser.

Jodbestimmung.

0,1842 g Substanz ergaben 0,0938 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J — 27,19 %	27,52 %

Chromat des Benzylanilopyrins.

$(C_{23} H_{21} N_3)_2 H_2 Cr_2 O_7$

Die essigsaure Lösung der Base wurde mit wässrigem Kaliumbichromat versetzt. Sofort schied sich ein dunkelgelbes Oel ab, das beim Reiben mit einem Glasstabe erstarrte. Nachdem das Salz gut ausgewaschen war, löste ich es in Wasser. Nach mehreren Tagen hatten sich kleine goldgelbe Blättchen gebildet, die bei 172° unter Zersetzung schmolzen.

Chrombestimmung.

0,2878 g Substanz ergaben nach dem Glühen 0,0495 g Cr_2O_3.

Berechnet:	Gefunden:
Cr — 11,61 %	11,77 %

Platindoppelsalz des Benzylanilopyrins.

$(C_{23}H_{21}N_3 . HCl)_2 . PtCl_4$

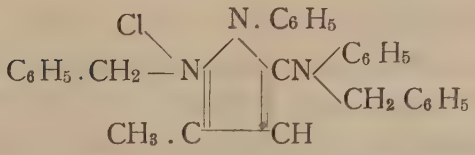
Ich stellte dieses Salz ebenso wie bei den übrigen Anilopyrinen her, indem ich die verdünnte salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid versetzte, bis keine Fällung mehr bemerkbar war. Das Salz fiel kristallinisch aus. Aus absolutem Alkohol, der mit wenig konzentrierter Salzsäure versetzt war, kam es in kleinen rotgelben Nadeln heraus, die bei 204—206 ° unter Zersetzung schmelzen.

Platinbestimmung.

0,2705 g Substanz ergaben nach dem Glühen 0,0487 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt — 18,07 %	18,00 %

Chlorbenzylat des Benzylanilopyrins.



Aequimolekulare Mengen von Benzylanilopyrin und Benzylchlorid erhitzte ich im Wasserbade

4 Stunden lang bei 50—60 ° in einem grossen Reagenzrohr. Das Anilopyrin löst sich im Benzylchlorid und die Flüssigkeit färbt sich nach ungefähr zwei Stunden rotbraun. Das Reaktionsprodukt löste ich in Alkohol und fügte soviel Aether hinzu, bis eine bleibende Trübung entstand. Bei ganz langsamem Verdunsten schieden sich kleine weisse Nadeln ab, die bei 75 ° schmolzen. Das Salz enthält 2 Moleküle Kristallwasser.

Chlorbestimmung.

0,3258 g Substanz ergaben 0,0922 g Ag Cl.

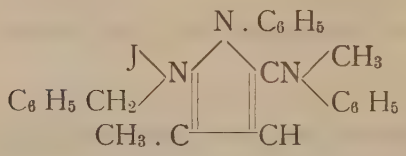
Berechnet:	Gefunden:
Cl — 7,08 %	6,99 %

Wasserbestimmung.

0,2449 g Substanz ergaben nach zehnstündigem Erhitzen bei 75 ° einen Verlust von 0,0173 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O — 7,18 %	7,06 %

Jodmethylat des Benzylanilopyrins.



Benzylanilopyrin und Jodmethyl erhitzte ich in molekularen Mengen in einem kleinen Rundkolben auf dem Wasserbade ungefähr eine halbe Stunde am Rückflusskühler. Das Reaktionsprodukt löste ich in wenig absol. Alkohol und fügte wasserfreien Aether hinzu, worauf das Jodmethylat schneeweiss

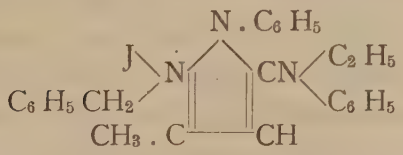
ausfiel. Kristallisationsversuche aus verdünnter und konzentrierter wässriger Lösung schlugen fehl. Ich löste deshalb die Verbindung wieder in absolutem Alkohol und gab Aether bis zur bleibenden Trübung hinzu. Nach zweitägigem Stehen, wobei der verdunstete Aether immer wieder ergänzt wurde, hatten sich kleine dicke, leicht gelb gefärbte Nadeln gebildet vom Schmelzpunkt 137 °. Löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether.

Jodbestimmung.

0,2016 g Substanz ergaben 0,0981 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J — 26,40 %	26,24 %

Jodaethylat des Benzylanilopyrins.



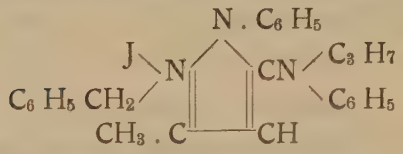
Jodaethyl geht mit Benzylanilopyrin ebenso wie andere Anilopyrine schwerer wie Jodmethyl eine Verbindung ein. Es werden gleiche Moleküle der Base und Jodaethyl ca. 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die gelbbraune Flüssigkeit wurde in absol. Alkohol gelöst und unter Umrühren mit wasserfreiem Aether versetzt. Es fiel ein weisser Kristallbrei aus. Aus Wasser umkristallisiert bildeten sich weisse Blättchen, die bei 149 ° schmelzen. Sie sind in Alkohol und heissem Wasser löslich, in Aether und Benzol nicht.

Jodbestimmung.

0,1372 g Substanz ergaben 0,1119 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J — 25,65 %	J — 25,47 %

Jodpropylat des Benzylanilopyrins.



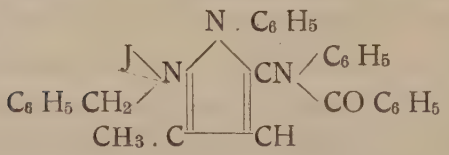
Analog dem Jodaethylat erfolgt die Anlagerung von n-Propyljodid. Nur muss man 6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzen. Den weissen Kristallbrei, den ich durch Fällung mit Aether aus der alkoholischen Lösung des Reaktionsproduktes erhielt, kristallisierte ich aus heissem Wasser um und bekam weisse Schuppen vom Schmelzpunkt 159 °. Sie haben dieselben Lösungseigenschaften wie das Jodaethylat.

Jodbestimmung.

0,2198 g Substanz ergaben 0,1010 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J — 24,95 %	24,84 %

Jodbenzoylat des Benzylanilopyrins.



Wie bei den vorher behandelten Anilopyrinen

erhielt ich auch hier bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Benzylanilopyrin eine weisse kristallinische Verbindung, die sich als ausserordentlich hygroskopisch und zur Untersuchung ungeeignet zeigte. Aus diesem Grunde stellte ich das Jodbenzoylat her, indem ich zur wässrigen Lösung des mit Aether gut gewaschenen Kristallbreies konzentrierte wässrige Jodkaliumlösung fügte. Das sich am Boden des Gefässes ansammelnde Oel erstarrte beim Reiben mit dem Glasstabe bald. Aus Wasser erhielt ich kleine kompakte Kristalle von fast weisser Farbe, die bei 162 ° schmelzen.

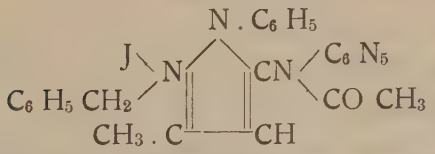
Jodbestimmung.

0,2766 g Substanz ergaben 0,1132 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J — 22,24 %	22,12 %

Durch Destillation im Vakuum erhielt ich ebenso wie bei den analogen Körpern eine halogenfreie Verbindung, die, aus Alkohol kristallisiert, den Schmelzpunkt 135 ° des 1-Phenyl-3-methyl-5-benzoylanilinopyrazols hatte.

Jodacetylat des Benzylanilopyrins.



Da die Verbindung von Acetylchlorid mit Benzylanilopyrin wegen der stark hygroskopischen Eigenschaften ebenfalls nicht untersucht werden konnte,

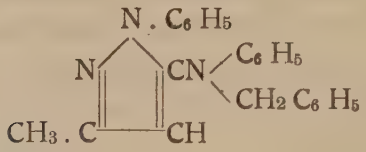
wurde die wässrige Lösung derselben mit Jodkalium versetzt. Das hellgelbe Oel, das dabei entstand, wurde trotz langem Stehens und eifrigen Reibens mit dem Glasstabe nicht fest. Es wurde mehrere Male mit kaltem Wasser verrieben, dann in siedendem Wasser gelöst und sich selbst überlassen. Nach ca. 14 Tagen hatten sich kleine weisse, kugelförmige Gestalten gebildet, die, wie beim Zerreiben zu ersehen ist, aus feinen Nadeln bestehen. Schmelzpunkt 163°.

Jodbestimmung:

0,2514 g Substanz ergaben 0,1154 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J — 24,95 %	24,82 %

Pseudo-2-benzylanilopyrin oder 1-Phenyl-3-methyl-5-benzylanilinopyrazol.



Das Clorbenzylat des Benzylanilopyrins wurde der Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen. Schon bei verhältnismässig niedriger Temperatur, nämlich bei 90°, und 18 mm Druck spaltete sich Benzylchlorid ab, das sich im Ansatz des Kolbens sammelte. Bei 260° ging der Pseudokörper als schwach gelblich gefärbtes Oel über. Letzteres wurde aus absolutem Alkohol umkristallisiert, wobei ich kleine stark glänzende Blättchen erhielt, die trotz

wiederholter Kristallisation und Kochen mit Tierkohle ihre gelbliche Färbung nicht verloren; sie schmolzen bei 83°. Der Pseudokörper reagiert auf Lakmus neutral und bildet ein kristallisiertes Platindoppelsalz, sowie eine grüne Nitrosoverbindung. Er löst sich leicht in Alkohol, Aether, Petrolaether und Salzsäure, wird aber durch Zusatz von Wasser von dieser wieder ausgeschieden. Das Chlorbenzylat, das ich zur Identifizierung herstellte, war das Chlorbenzylat des Benzylanilopyrins.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,2012 g Substanz ergaben 0,5991 g CO_2 und 0,1143 g H_2O.

Stickstoffbestimmung.

0,1178 g Substanz ergaben 18,0 ccm N bei 21° und 760 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
C — 81,41 %	81,21 %
H — 6,19 %	6,31 %
N — 17,50 %	17,44 %

Platindoppelsalz des Pseudobenzylanilopyrins.

$(C_{23} H_{21} N_3 H Cl)_2 Pt Cl_4$

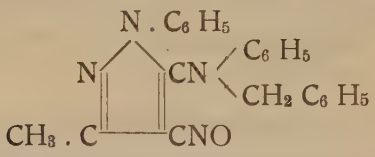
Das Salz wurde wie das des Benzylanilopyrins hergestellt. Der mit Platinchloridlösung erhaltene Niederschlag war ölig und erstarrte nach einigem Reiben. Durch Umkristallisieren mit Alkohol, mit etwas Salzsäure versetzt, erhielt ich ganz kleine, goldgelbe Nadeln, die bei 171° unter Zersetzung schmelzen.

Platinbestimmung.

0,2018 g Substanz ergaben nach dem Glühen 0,0366 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt — 18,07 %	18,13 %

1-Phenyl-3-methyl-4-nitroso-5-benzylanilopyrazol.



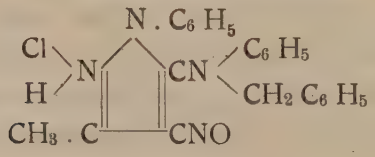
Vom Benzylanilopyrin erhielt ich keine Nitrosoverbindung. Der Pseudokörper jedoch lieferte, nach der Darstellungsweise der analogen Methylverbindung, aus Aether mit Petrolaether vermischt kleine hellgrüne Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 70° lag. Die Verbindung verhält sich wie das 4-Nitroso-5-anilinopyrazol.

Stickstoffbestimmung.

0,1500 g Substanz ergaben 20,00 ccm N bei 21° und 759 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N — 15 21 %	15,16 %

Salzsaures Salz des 1-Phenyl-3-methyl-4-nitroso-5-benzylanilopyrazol.



Das Salz fällt, wie die analogen Verbindungen aus der aetherischen Lösung der Base mit gasförmiger Salzsäure in kleinen gelben Nadeln aus, die sich an der Luft oder mit Wasser bald grün färben. Sie schmelzen unter Zersetzung bei 134°.

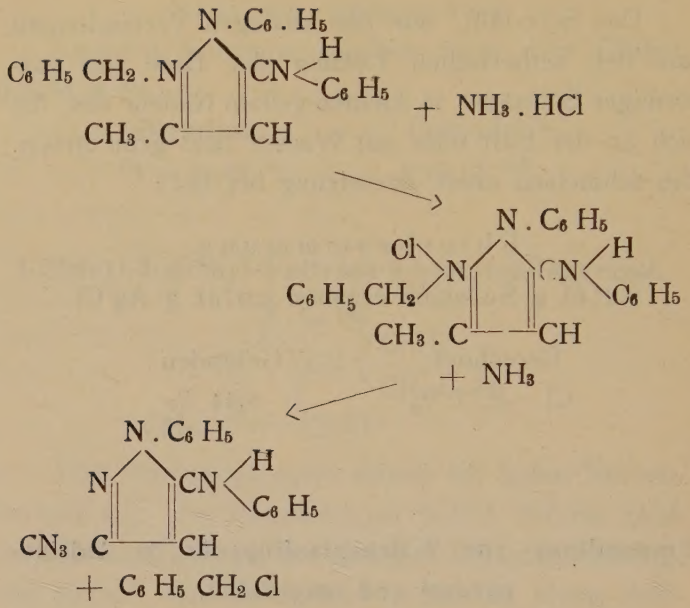
Chlorbestimmung.

0,2144 g Substanz ergaben 0,0731 g AgCl.

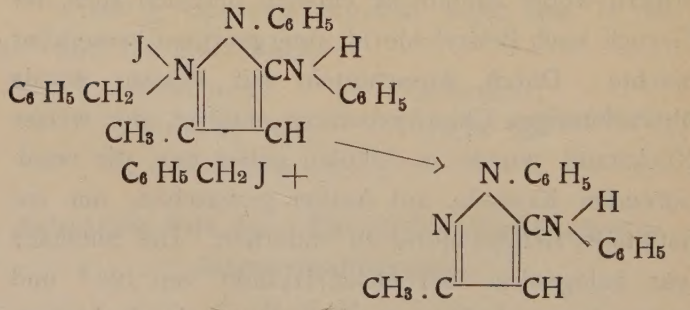
Berechnet:	Gefunden:
Cl — 8,77 %	8,44 %

Umwandlung von 2-Benzylanilopyrin in Anilinopyrazol und umgekehrt.

Beim Erhitzen von 2-Benzylanilopyrin mit Chlorammonium erhielt ich auch hier Anilinopyrazol. Das Gemisch beider Agentien wurde im Probierrohr erhitzt, wobei Ammoniak entwich und sich auch der Geruch nach Benzylchlorid untergeordnet bemerkbar machte. Durch Ausschütteln mit Wasser wurde überschüssiges Chlorammonium entfernt, der weisse Rückstand wurde in Alkohol gelöst und die resultierenden Kristalle mit Aether gewaschen, um anhaftendes Benzylchlorid zu entfernen. Die Substanz war halogenfrei, der Schmelzpunkt von 120° und andere Eigenschaften charakterisierten sie als Anilinopyrazol. Der Vorgang ist der, dass Ammoniak und salzsaures Anilinopyrin gebildet werden, von dem sich Benzylchlorid abspaltet:



Erhitzt man jodwasserstoffsaures Benzylanilopyrin bezw. das Jodbenzylat des Anilinopyrazols, so spaltet sich Benzyljodid ab, und man erhält ebenfalls Anilinopyrazol:



Die Ueberführung von Anilinopyrazol in Benzylanilopyrin ist in der Darstellungsweise gegeben.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Rostock auf Anregung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Michaelis, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank abzustatten für das der Arbeit stets entgegengebrachte Interesse und die mir bereitwilligst erteilten wertvollen Ratschläge.